

Академик АН УССР Г. В. КАРПЕНКО, И. И. ВАСИЛЕНКО,
Р. К. МЕЛЕХОВ, О. Н. ЧАПЛЯ, Б. Т. ДЯДЧЕНКО

РАСТРЕСКИВАНИЕ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧЕЙ

В настоящее время механизм щелочной хрупкости сталей изучен недостаточно. Одни исследователи полагают, что растрескивание стали обусловлено локальным электрохимическим растворением (¹⁻³), другие (^{4, 5}) считают, что ее хрупкость обусловлена водородом. В данной работе с целью выяснения механизма разрушения исследовали условия образования и роль окисных пленок в зарождении и развитии трещин, интенсивность наводороживания металла при его реакции с электролитом, а также влияние концентрации раствора на склонность пластичных и высокопрочных сталей к растрескиванию в нагретых растворах щелочей.

Эксперименты проводили в потенциостатическом режиме при одноосном растяжении цилиндрических образцов из нормализованного арможелеза, стали 16ГНМА и закаленной (низкоотпущенной) стали 40Х. На последних нанесены кольцевые концентраторы глубиной 0,2 мм ($R = 0,1$ мм). Интенсивность выделения водорода в зависимости от электродного потенциала образца фиксировали по скорости изменения электродного потенциала запассивированной диффузионной стороны образца — мембраны (диаметром 20 мм и толщиной 0,5 мм) в результате депассивирующего воздействия водорода, проникающего через образец со стороны поляризационной ячейки (⁶). На поляризационную сторону мембраны накладывали потенциал от П-5827, после чего ячейку заполняли 30% раствором NaOH (80° С). Рабочие ячейки термостатировали при 80° в водяной бане.

Растрескивание арможелеза происходит при потенциалах от -880 до -700 мВ по окисно-ртутному электроду (рис. 1а, 1). Проникновение водорода через мембрану зафиксировано только при сдвиге потенциала в отрицательную сторону от верхней границы «критической области», и его интенсивность возрастает по мере дальнейшей катодной поляризации (рис. 1б). Однако растрескивания арможелеза не происходит даже при потенциале -1200 мВ. Аналогично ведет себя нормализованная котельная сталь 16ГНМА (рис. 1а, 2).

Щелочное растрескивание пластичных сталей в узком интервале электродных потенциалов связано с характером процесса пассивации поверхности металла в этих условиях, т. е. с образованием пленки магнетит Fe_3O_4 . Рост пленки происходит быстрее на термодинамически более активных участках металла. По мере утолщения пленки в ней возникают высокие напряжения в результате кристаллографического несоответствия с металлической подложкой и большего удельного объема. Пленка разрушается (рис. 2а) в местах максимальной концентрации напряжений и к образованию гальванопар большая запассивированная поверхность — ювенильный участок.

При наложении внешних растягивающих напряжений процесс разрыва пленки и раскрытия трещин в ней значительно облегчается, что интенсифицирует локальное растворение обнажившихся участков металла, приводящее в конечном счете к зарождению и росту коррозионной трещины. Скорость развития межкристаллитных трещин зависит в первую очередь от величины растягивающих напряжений. При напряжениях $\geq \sigma_T$, растрескивание металла происходит за несколько часов (рис. 1а). С уменьшением напряжения ниже σ_T всего на 5 кГ/мм² время до растрескивания

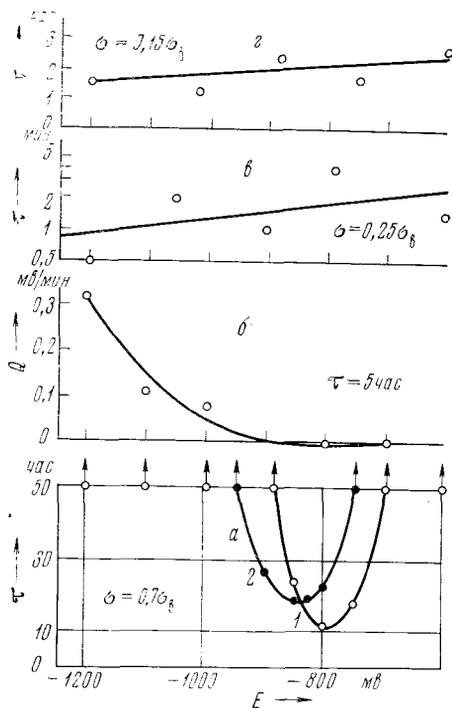


Рис. 1. Зависимость от электродного потенциала в 30% растворе NaOH (100° С): а — стойкость против растрескивания армо-железа (1) и стали 16ГНМА (2); б — интенсивность проникновения водорода через образец — мембрану из армо-железа; в, г — стойкость против растрескивания закаленной стали 40Х

лизированного армо-железа при испытании в 20% растворе NaOH. С повышением содержания углерода в стали ее электродный потенциал разблагораживается и при 0,45% углерода он на 15—20 мв отрицательнее, чем у армо-железа. С повышением концентрации электролита от 20 до 50% электродный потенциал становится электроотрицательнее на ~100 мв. Наибольшая вероятность попадания стационарного потенциала в область, в которой происходит коррозионное растрескивание, существует при длительной выдержке малоуглеродистых сталей в 20% растворе NaOH. В потенциостатических условиях ($E = -880 \div -700$ мв) стойкость образцов изменяется в прямой зависимости от $[\text{OH}^-]$, поскольку пассивирующая способность электролита не влияет на процесс зарождения трещин в данных условиях.

Характер процесса образования окисных пленок на металле в значительной степени определяется как концентрацией электролита, так и его температурой. С увеличением последней снижается работа выхода ионов железа в раствор, ускоряются окислительные реакции, что фиксируется смещением потенциала металла в отрицательную сторону. Поэтому невозможно даже качественно сравнивать результаты экспериментов в кипящих растворах, сильно отличающихся по концентрации, поскольку наряду с прямым влиянием концентрационного фактора на электродный потенциал образца, сказывается влияние температуры кипения раствора. Разрывы в защитной пленке при стационарном потенциале могут вызываться также теплосменами, периодическим изменением растягивающих напряжений и другими факторами. Максимальный защитный эффект достигается при образовании на поверхности металла пластичной пленки гематита.

возрастает до 65 час. (при $E = -800$ мв).

На участке пассивации (рис. 3) возникает пластичный окисел $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и разрывы в пленке отсутствуют (рис. 2б). В этих условиях интенсивность растворения стали невысокая и контролируется скоростью диффузии ионов кислорода к поверхности металла через защитную пленку и ионов железа в раствор. При стационарном потенциале в покровной пленке трещины также отсутствуют (рис. 2в). В данном случае интенсивность общей коррозии стали высокая, о чем свидетельствует повышенное значение плотности тока на потенциостатической кривой (рис. 3). На поверхности металла развиваются язвы, возникающие в основном около неметаллических включений и других мест локальной концентрации напряжений, которые, однако, в этих условиях не вызывают зарождения коррозионно-механических трещин. Тем не менее, опасность коррозионного растрескивания сталей при стационарном потенциале не исключена, так как его значение под воздействием внешних факторов (концентрации раствора, температуры и т. п.) может сдвигаться в критическую область.

Стационарный потенциал наиболее близкий к критическому у нормализованного армо-железа при испытании в 20% растворе NaOH.

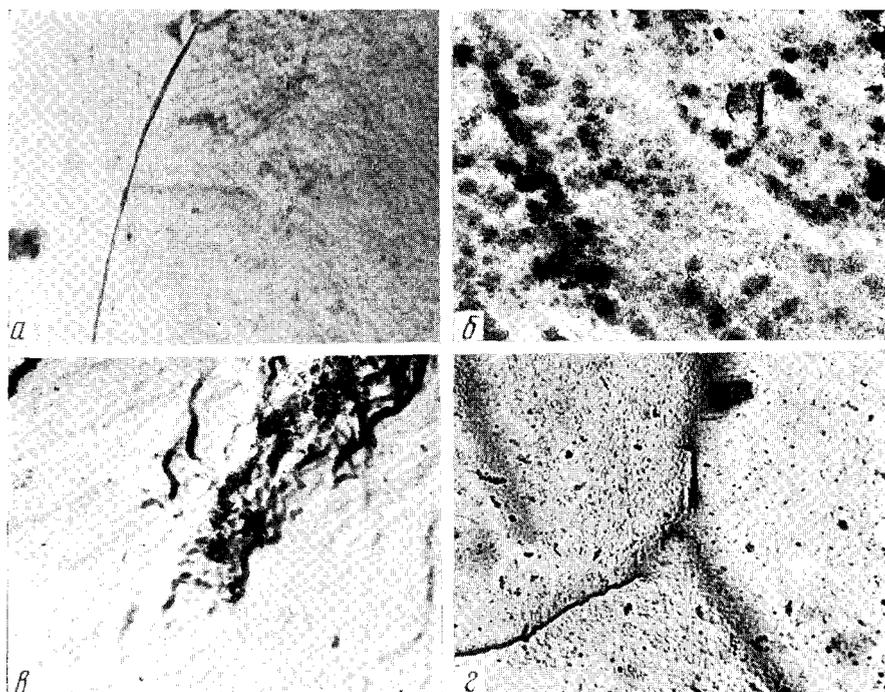


Рис. 2. Электронномикроскопические фотографии поверхностей армо-железа (*a* — *в*) и закаленной стали 40X (*z*), выдержанных в 30% растворе NaOH (100°) при $E = -800$ мв (*a*); $E = -400$ мв (*б*); стационарном потенциале (*в*, *z*). 7500×; увеличено при печати в 4 раза

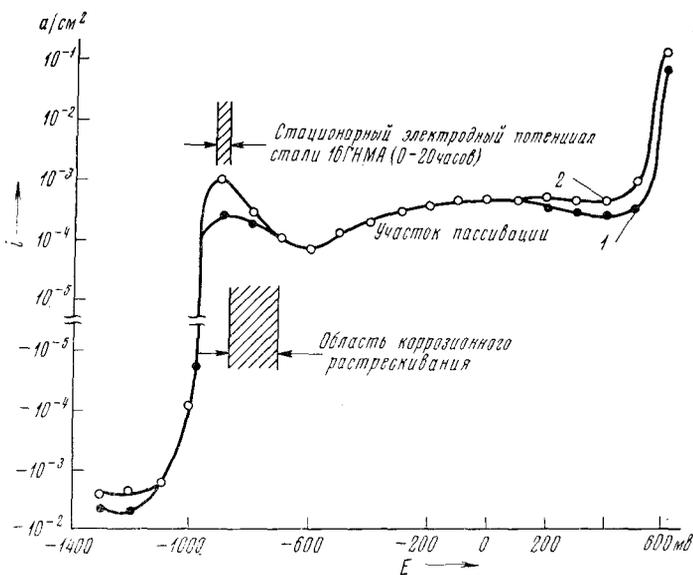


Рис. 3. Потенциостатические кривые, снятые в 30% растворе NaOH (100°) с выдержкой 1 мин. при каждом значении потенциала: 1 — $\sigma = 0$; 2 — $\sigma = 0,5 \sigma_s$

Высокопрочная (закаленная) сталь 40X растрескивается во всем интервале испытываемых потенциалов (от -600 до -1200 мВ), а ее стойкость уменьшается при смещении потенциала в отрицательную сторону (рис. 1 з). При этих потенциалах, включая значение стационарного потенциала (примерно -926 мВ после 20-часовой выдержки), наблюдаются разрывы в покровных пленках (рис. 2з). На электронномикроскопических фотографиях четко выделяются зоны максимального окисления, преимущественно совпадающие с границами бывших зерен аустенита. Специфическая пассивация и развитие трещин по границам бывших зерен аустенита в высокопрочной стали обуславливаются характером распада мартенсита, т. е. выделением карбидов из пересыщенного α -раствора. Их выделение по границам бывших зерен аустенита является причиной электрохимической гетерогенности металла, поскольку наряду с пересыщенным α -раствором и частицами карбида образуются места, обедненные углеродом (^{7, 8}). Выделение карбидов с удельным объемом большим, чем у маточного раствора, создает напряженную неоднородность стали, что усиливает ее электрохимическую гетерогенность, приводит к неравномерному росту защитной пленки и ее разрыву на границах бывших зерен аустенита.

Склонность высокопрочной стали к щелочному растрескиванию в условиях стационарного потенциала увеличивается с повышением температуры и концентрации электролита. При высоких концентрациях раствора заметное воздействие на металлы оказывает водородное охрупчивание, так как выделение водорода и его абсорбция сталью интенсифицируется при смещении потенциала отрицательнее -900 мВ (рис. 1б).

Физико-механический институт
Академии наук УССР
г. Львов

Поступило
8 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. J. Humphries, R. N. Parkins, Corros. Sci., 7, № 11, 747 (1967).
² К. Бонелкамп, Е. Риекс, Тр. III Международн. конгресса по коррозии металлов, 2, 1966, стр. 323. ³ H. Grafen, D. Kugon, Arch. Eisenhüttenwesen, 36, № 4, 285 (1965). ⁴ И. Г. Подгорный, Теплоэнергетика, № 5, 71 (1963). ⁵ С. А. Zarfe, Trans. ASME, 66, 11, № 9, 23 (1944). ⁶ А. К. Миндюк, Э. М. Гутман, Г. В. Карпенко, Физ.-химич. мех. матер. 2, 4, 441 (1966). ⁷ Г. В. Курдюмов, Явления закалки и отпуска стали, 1960. ⁸ Э. З. Каминский, Д. Кацнельсон, ИТФ, 15, в. 3 (1955).